





Process for the production of methyl esters of fatty acids or ethyl esters of fatty acids and glycerine by transesterification of oil or fat

Patent number: EP0706988
Publication date: 1996-04-17
Inventor: BUCHOLD HENNING DR (DE); KOENIG PETER DR (DE); LUDWIG ERNST (DE); KRAMER WOLFGANG (DE)
Applicant: METALLGESELLSCHAFT AG (DE)
Classification:
- **international:** C07C67/08; C07C69/24; C07C69/52
- **european:** C07C67/03
Application number: EP19950115847 19951009
Priority number(s): DE19944436517 19941013

Also published as:

 EP0706988 (B1)
 DE4436517 (C1)

Cited documents:

 EP0523767
 EP0131991

Report a data error here

Abstract of EP0706988

Liquid phase reaction of oil or fat with MeOH or EtOH and an alkaline catalyst (I) to give the fatty acid (m) ethyl ester and glycerol, which are recovered separately, is carried out in one or more stages. Each stage has a mixer and a separator for sepg. a light, ester-rich phase (II) and a heavy, glycerol-rich phase (III). The first stage is supplied with oil or fat, MeOH or EtOH and (I) and glycerol is sepd. from (III) from the first stage. The novelty is that the glycerol is mixed with alkali hydroxide to give an aq. alkaline soln. with a glycerol:alkali hydroxide molar ratio of 1:5 to 10:1; water is removed, giving mono-alkali glycerate; and the glycerate soln. is passed into mixing zone(s) to cover 50-100% of the total (I) requirement of the reaction.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 706 988 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.04.1996 Patentblatt 1996/16

(51) Int. Cl.⁶: C07C 67/08, C07C 69/24,
C07C 69/52

(21) Anmeldenummer: 95115847.6

(22) Anmeldetag: 09.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 13.10.1994 DE 4436517

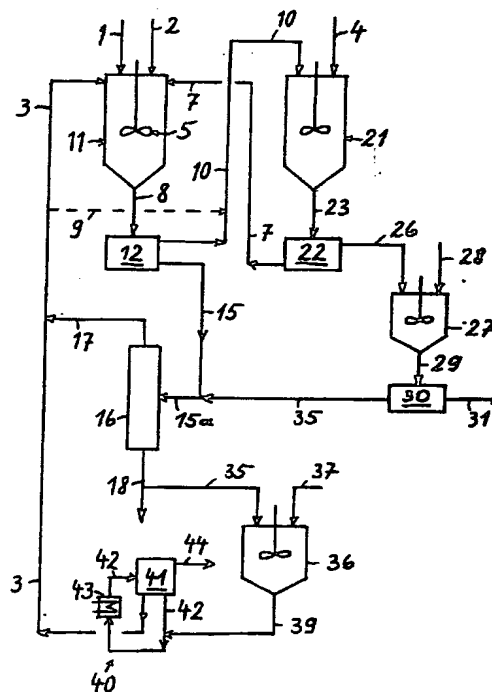
(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
D-60323 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Buchold, Henning, Dr.
D-63452 Hanau (DE)
- König, Peter, Dr.
D-60439 Frankfurt am Main (DE)
- Ludwig, Ernst
D-61440 Oberursel (DE)
- Kramer, Wolfgang
D-61118 Bad Vilbel (DE)

(54) Verfahren zum Erzeugen von Fettsäure-Methylester oder Fettsäure-Äthylester und Glycerin durch Umesterung von Öl oder Fett

(57) Das bei der Umesterung entstehende Glycerin wird mit Alkalihydroxid gemischt und eine alkalische, wasserhaltige Lösung erzeugt. Aus dieser Lösung entfernt man Wasser, wobei Mono-Alkali-Glycerat gebildet wird. Dieses Glycerat wird in die Umesterung zurückgeführt und dient dort als Katalysator, wobei hierdurch der gesamte Katalysatorbedarf zu 50 - 100 % gedeckt wird.



EP 0 706 988 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Umsetzen von Öl oder Fett mit Methanol oder Äthanol und einem alkalischen Katalysator in flüssiger Phase zu den Produkten Fettsäure-Methylester oder Fettsäure-Äthylester und Glycerin, die getrennt gewonnen werden, in einer oder mehreren Umsetzungsstufen, wobei jede Umsetzungsstufe eine Mischzone und einen Abscheider zum Abtrennen einer leichten, esterreichen Phase und einer schweren, glycerinreichen Phase aufweist, wobei der Mischzone der ersten Umsetzungsstufe Öl oder Fett sowie Methanol oder Äthanol und alkalischer Katalysator zugeführt werden und aus der in der ersten Umsetzungsstufe gewonnenen glycerinreichen Phase Glycerin abgetrennt wird. Als Ausgangsmaterial wird zumeist ein pflanzliches Öl oder Fett verwendet werden, doch ist auch ein fließfähiges tierisches Öl oder Fett nicht ausgeschlossen.

Ein solches Verfahren ist aus EP-A-0 523 767 (dazu korrespondiert DE-A-4 123 928) bekannt. Als Katalysator verwendet man hierbei bevorzugt Natriummethylat, das aber relativ teuer ist. Wenn man statt dessen NaOH oder KOH als Katalysator in die Mischzonen der Umsetzungsstufen gibt, werden störende Mengen an Nebenprodukten, insbesondere Seifen, gebildet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, beim eingangs genannten verfahren möglichst kostengünstig zu arbeiten und dabei einen Katalysator zu verwenden, der praktisch nicht zu Verlusten durch Verseifung führt. Gleichzeitig soll das aus EP-A-0 523 767 bekannte Verfahren weiterentwickelt werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe beim eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, daß man aus der Umsetzung gewonnenes Glycerin mit Alkalihydroxid mischt und eine alkalische, wasserhaltige Lösung erzeugt, die Glycerin und Alkalihydroxid im molaren Verhältnis von 1 : 5 bis 10 : 1 enthält, daß man Wasser aus der alkalischen Lösung entfernt, wobei Mono-Alkali-Glycerat gebildet wird, und die glycerathaltige Lösung in mindestens eine Mischzone leitet, wobei der gesamte Katalysatorbedarf der Umsetzung zu 50 bis 100 % gedeckt wird. Als Alkalihydroxid verwendet man üblicherweise NaOH oder KOH.

In großtechnischen Anlagen arbeitet man in den meisten Fällen mit zwei oder drei Umsetzungsstufen, wie das bereits auch aus EP-A-0 523 767 bekannt ist. Die Menge des insgesamt den verschiedenen Umsetzungsstufen zugeführten Methanols und Äthanols liegt im Bereich vom 1- bis 3-fachen der stöchiometrisch notwendigen Menge. Wenn man mit zwei Umsetzungsstufen arbeitet, ist es zweckmäßig, der Mischzone der ersten Umsetzungsstufe 20 bis 60 % des gesamten Methanols oder Äthanols zuzuführen. Den Rest des Methanols oder Äthanols gibt man in die Mischzone der zweiten Umsetzungsstufe.

Zur Herstellung der den Katalysator enthaltenden Lösung verwendet man aus der Umsetzung gewonnenes Glycerin und NaOH oder KOH, so daß dieser Kata-

lysatoren ersichtlich auf sehr kostengünstige Weise erzeugt wird. Dieses im Verfahren anfallende Glycerin wird mit einer Menge an Alkalihydroxid gemischt, die üblicherweise 0,1 bis 1,0 Gew.-% der Menge des umzusetzenden Öls oder Fettes entspricht. Auf diese Weise kann mindestens 50 % und vorzugsweise mindestens 80 % des gesamten Katalysatorbedarfs der Umsetzung durch die im Verfahren erzeugte glycerathaltige Lösung gedeckt werden. Üblicherweise wird nur während der Anfahrphase des Verfahrens, wenn noch kein Glycerin produziert ist, mit fremderzeugtem Katalysator, z.B. Na-Methylat, gearbeitet werden müssen. Die voll in Betrieb befindliche Anlage ist dann in der Lage, unter Zugabe von NaOH oder KOH im Verfahren selbst die glycerathaltige Lösung zu erzeugen, die im wesentlichen aus Glycerin und Mono-Alkali-Glycerat besteht und den gesamten Katalysatorbedarf decken kann.

Zu jeder Umsetzungsstufe gehört eine Mischzone, wobei diese Mischzone z.B. durch einen Rührbehälter oder auch durch mehrere, aufeinanderfolgende Rührbehälter gebildet sein kann.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens mit zwei Umsetzungsstufen werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Hierbei wird Methanol als Alkohol verwendet, doch kann das Verfahren in gleicher Weise auch mit Äthanol zur Erzeugung von Äthylester durchgeführt werden.

Die erste Umsetzungsstufe weist den Mischreaktor (11) und den Schwerkraftabscheider (12) auf, zur zweiten Umsetzungsstufe gehören der Mischreaktor (21) und der Schwerkraftabscheider (22). Das zu behandelnde Öl oder Fett fließt durch die Leitung (1) in den Mischreaktor (11). Dem Reaktor (11) führt man ferner durch die Leitung (2) weitgehend wasserfreies Methanol sowie durch die Leitung (3) eine glycerathaltige Katalysator-Lösung zu. In der Leitung (7) wird schwere, glycerinhaltige Phase aus der zweiten Umsetzungsstufe in die erste Umsetzungsstufe zurückgeführt.

Als Schwerkraftabscheider kommen z.B. Faserbettabscheider infrage, die an sich bekannt und in "Filtration & Separation" (September/Oktober 1990), Seiten 360 bis 363, beschrieben sind.

Im Reaktor (11) erfolgt eine intensive Durchmischung mit Hilfe einer Rührereinrichtung (5). Das flüssige Produkt der Umsetzung im Reaktor (11) wird durch die Leitung (8) dem Abscheider (12) aufgegeben, aus dem man in der Leitung (10) eine leichte, esterreiche Phase abzieht. Getrennt davon wird in der Leitung (15) eine schwere, glycerinreiche Phase abgeleitet. Zusammen mit der esterreichen Phase der Leitung (10) gibt man dem Reaktor (21) durch die Leitung (4) Methanol auf. Einen Teil der Katalysatorlösung der Leitung (3) kann man bei Bedarf in der gestrichelt eingezeichneten Leitung (9) abzweigen und sie über die Leitung (10) in die zweite Umsetzungsstufe führen.

Die Temperaturen in den Reaktoren (11) und (21) sind ungefähr gleich, sie liegen im Reaktor (21) üblicherweise im Bereich von 50 bis 90°C und im Reaktor (11) im Bereich von 30 bis 80°C.

Das flüssige Produkt des Reaktors (21) wird in der Leitung (23) zum Abscheider (22) geführt, wobei die schwere, glycerinreiche Phase in der Leitung (7) abgezogen wird. Die leichte, esterreiche Phase gelangt in der Leitung (26) zu einem Extraktor (27), dem man durch die Leitung (28) Wasser zuführt.

Im Extraktor (27) mischt man Wasser mit der esterreichen Phase, dabei nimmt das Wasser die wasserlöslichen Substanzen, vor allem Methanol und Glycerin, auf und zerstört den Katalysator. Das im Extraktor (27) erzeugte Gemisch führt man durch die Leitung (29) zu einer Zentrifuge (30), aus der man durch die Leitung (31) Fettsäure-Methylester mit geringem Wassergehalt abzieht. In der Leitung (35) fällt eine wäßrige Phase an, die Methanol und Glycerin enthält und praktisch frei von Methylester ist. Diese wäßrige Phase gibt man zusammen mit der glycerinreichen Phase der Leitung (15) durch die Leitung (15a) einer Rektifikationskolonne (16) auf. Aus der Kolonne (16) gewinnt man über Kopf weitgehend wasserfreies Methanol, das man in der Leitung (17) abzieht und durch die Leitung (3) in den Reaktor (11) zurückführt.

Aus dem Sumpf der Kolonne (16) zieht man in der Leitung (18) rohes Glycerin ab. Einen Teilstrom dieses Glycerins gibt man durch die Leitung (35) einem Lösebehälter (36) auf, dem man durch die Leitung (37) auch NaOH (oder KOH) zuführt. Das Alkalihydroxid wird im Behälter (36) unter Rühren gelöst. Dabei wird ein Teil des Glycerins zu Mono-Natrium-Glycerat und Wasser umgesetzt. Abweichend von der Zeichnung kann man auch einen Teilstrom der glycerinreichen Phase der Leitung (15) in den Behälter (36) leiten.

In der Leitung (39) zieht man eine alkalische Lösung ab, die Glycerin und Na-Hydroxid im molaren Verhältnis von 1 : 5 bis 10 : 1 enthält. Durch das Entfernen von Wasser erzeugt man das Mono-Natrium-Glycerat, und zwar entsteht pro Mol Alkalihydroxid 1 Mol Mono-Natrium-Glycerat. In der Zeichnung ist hierfür ein Fallfilmverdampfer (40) vorgesehen, der einen Ausdampfbehälter (41), eine Kreislaufleitung (42), einen Erhitzer (43) und eine Abzugsleitung (44) für Wasserdampf besitzt. Weitgehend entwässerte Lösung zieht man in der Leitung (3) ab, der Wassergehalt dieser Lösung liegt bei höchstens 0,5 Gew.-% und vorzugsweise bei höchstens 0,1 Gew.-%. Da das Wasser zur Seifenbildung in den Reaktoren (11) und (21) führt, wird man Wert auf die Erzeugung einer möglichst wasserfreien Lösung in der Leitung (3) legen.

Die Entwässerung der alkalischen Lösung der Leitung (39) kann auch auf eine andere, an sich bekannte Weise erfolgen, z. B. durch Sprühtrocknung oder mit Hilfe eines Molekularsiebs.

Beispiele

Im Labormaßstab wird in Analogie zur Zeichnung mit zwei Umsetzungsstufen gearbeitet, d. h. mit zwei Rührbehältern (11) und (21), in denen die Temperatur auf 60°C gehalten ist. Die Schwerkraftabscheider (12)

und (22) sind Absetzbehälter, und an die Stelle der Kolonne (16) und des Fallfilmverdampfers (40) tritt jeweils ein Rotationsverdampfer. Auf die Leitungen (4), (9), (17) und (35) wird verzichtet. Man verwendet in allen Beispielen entsäuertes, entschleimtes und getrocknetes Rapsöl, das in einer Menge von 2,5 kg/h durch die Leitung (1) in den Rührbehälter (11) gegeben wird, zusammen mit 0,54 kg/h Methanol durch die Leitung (2).

Beispiel 1

Im Rührbehälter (36) wird aus Glycerin und KOH im Gewichtsverhältnis von 4 : 1 eine Katalysatorlösung hergestellt, die man in einer Menge von 0,1 kg/h durch die Leitung (3) in den Rührbehälter (11) leitet und die ein molares Verhältnis Glycerin : Mono-Kalium-Glycerat von 2,4 : 1 sowie einen Wassergehalt von 0,2 Gew.-% aufweist. In der Leitung (29) fällt Methylester an, in welchem 5,5 Gew.-% Methanol, 0,8 Gew.-% freies Glycerin und 0,1 Gew.-% gebundenes Glycerin (Mono-, Di- und Triglyceride) gelöst sind. Die Glycerinphase in der Leitung (15) enthält 81,1 Gew.-% Glycerin, 12,7 Gew.-% Methanol, 4,4 Gew.-% K-Ionen, 0,1 Gew.-% Wasser und 1,7 Gew.-% Seifen.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Beispiel 1 wird wiederholt, es wird jedoch auf die Katalysatorlösung der Leitung (3) verzichtet und stattdessen dem Rührbehälter (11) pro Stunde 20 g KOH, das in Methanol gelöst ist, zugeführt. In dem als Produkt erzeugten, in der Leitung (29) anfallenden Methylester sind 5,5 Gew.-% Methanol, 0,8 Gew.-% freies Glycerin und 0,1 Gew.-% gebundenes Glycerin gelöst. Die Glycerinphase der Leitung (15) enthält 60 Gew.-% Glycerin, 19,7 Gew.-% Methanol, 1,6 Gew.-% KOH, 1,0 Gew.-% Wasser und 17,7 Gew.-% Seifen. Die Seifenbildung entspricht einem Ölverlust von 2,6 Gew.-%.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Die Arbeitsweise des Beispiels 2 wird so abgewandelt, daß man dem Rührbehälter (11) nunmehr als Katalysator pro Stunde 20 g KOH zuführt, das man im Methanol der Leitung (2) löst. Diese Lösung wird vor dem Einleiten in den Rührbehälter (11) zum Trocknen über ein Molekularsieb geleitet. Im Methylester der Leitung (29) sind nunmehr 7,5 Gew.-% Methanol, 0,5 Gew.-% freies Glycerin und 0,16 Gew.-% gebundenes Glycerin gelöst. Die Glycerinphase der Leitung (15) besteht aus 80,8 Gew.-% Glycerin, 11,9 Gew.-% Methanol, 4,1 Gew.-% K-Ionen, 0,2 Gew.-% Wasser und 3,0 Gew.-% Seifen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Umsetzen von Öl oder Fett mit Methanol oder Äthanol und einem alkalischen Katalysator in flüssiger Phase zu den Produkten Fettsäure-Methylester oder Fettsäure-Äthylester und

Glycerin, die getrennt gewonnen werden, in einer oder mehreren Umsetzungsstufen, wobei jede Umsetzungsstufe eine Mischzone und einen Abscheider zum Abtrennen einer leichten, esterreichen Phase und einer schweren, glycerinreichen Phase aufweist, wobei der Mischzone der ersten Umsetzungsstufe Öl oder Fett sowie Methanol oder Äthanol und alkalischer Katalysator zugeführt werden und aus der in der ersten Umsetzungsstufe gewonnenen glycerinreichen Phase Glycerin abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Umsetzung gewonnenes Glycerin mit Alkalihydroxid mischt und eine alkalische, wasserhaltige Lösung erzeugt, die Glycerin und Alkalihydroxid im molaren Verhältnis von 1 : 5 bis 10 : 1 enthält, daß man Wasser aus der alkalischen Lösung entfernt, wobei Mono-Alkali-Glycerat gebildet wird, und die glycerathaltige Lösung in mindestens eine Mischzone leitet, wobei der gesamte Katalysatorbedarf der Umsetzung zu 50 bis 100 % gedeckt wird.

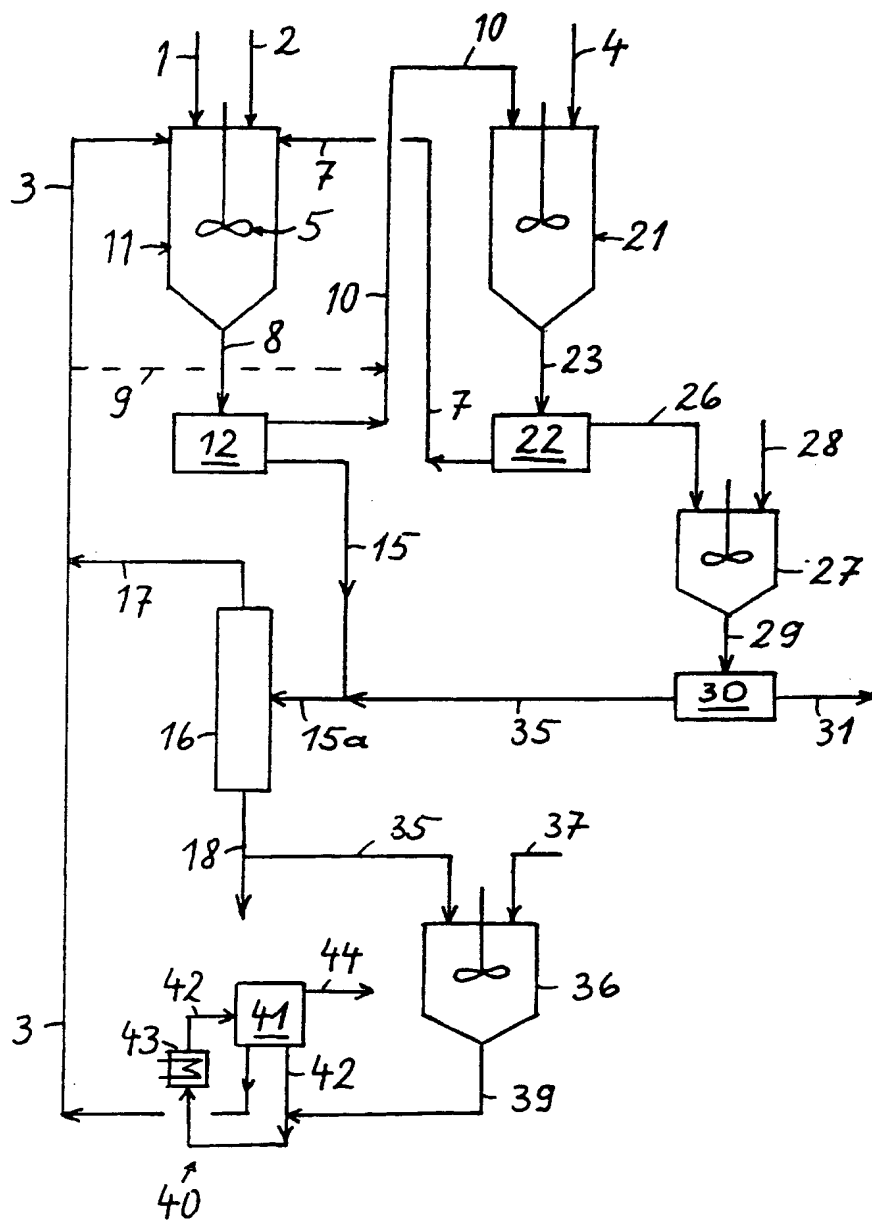
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Umsetzung gewonnenes Glycerin mit einer Menge an Alkalihydroxid mischt, die 0,1 bis 1,0 Gew.-% der Menge des umzusetzenden Öls oder Fettes entspricht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die glycerathaltige Lösung, die man in mindestens eine Mischzone leitet, höchstens 0,5 Gew.-% Wasser enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Katalysatorbedarf der Umsetzung des Öls oder Fettes zu mindestens 80 % durch die glycerathaltige Lösung gedeckt wird.

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 5847

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	EP-A-0 523 767 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Spalte 2, Zeile 31 - Spalte 4, Zeile 19 * * Spalte 4 - Spalte 5; Beispiel * * Spalte 5 - Spalte 6; Ansprüche * * Abbildung * ---	1	C07C67/08 C07C69/24 C07C69/52
A	EP-A-0 131 991 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Seite 4, Absatz 2 * * Seite 10 - Seite 11 * * Abbildungen 1-7 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. Januar 1996	Prüfer Kinzinger, J
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1501 (01.92) (P04.001)